Synthese

von

Pyrrolderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Nicolaus P. Braikoff

aus Carlova, Bulgarien.

MÜNCHEN

Jos. Ant. Finsterlin

1890.

Synthese

von

Pyrrolderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Nicolaus P. Braikoff

aus Carlova, Bulgarien.

MÜNCHEN

Jos. Ant. Finsterlin

1890.

Herrn Eulogio Georgief

in hoher Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0118

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdocenten Dr. C. Paal im chemischen Institute der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf der Arbeit verfolgte, sowie Herrn Dr. C. Paal für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszudrücken.

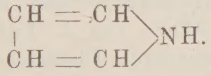
Einleitung.

Zu den erst in den letzten Jahren eingehender untersuchten organischen Verbindungen gehören das Pyrrol und seine Abkömmlinge, die zuerst in den Producten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen aufgefunden wurden. So entdeckte es Runge[1]) im Steinkohlentheer, aus welchem es auch Anderson[2]) neben Pyridin, Chinolin und anderen Körpern isolirte.

Diese Bildungsweise gestattete aber noch nicht, einen Schluss zu ziehen auf die Constitution der Pyrrolkörper.

Erst durch eine Reihe synthetischer Darstellungen sowohl des Pyrrols selbst als seiner Homologen wurde ihre chemische Structur ermittelt.

Nach unseren heutigen Anschauungen ist im Pyrrol ein fünfgliederiger aus vier Kohlenstoff- und einem Stickstoff-Atom bestehender Ring enthalten. Die empirische Formel des Pyrrols ist C_4H_5N. Seine Constitution kann durch das folgende Formelbild ausgedrückt werden:

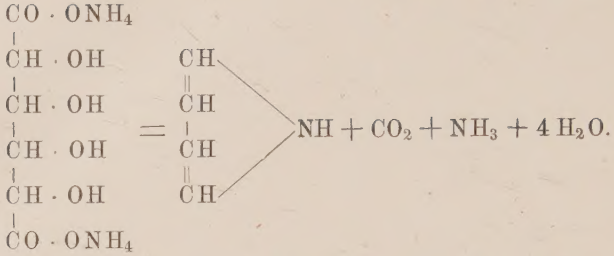


Wie schon erwähnt, war es besonders die Synthese, welche einen Einblick in den Bau des Pyrrol-Molecüls gestattet hat. Von diesen Bildungsweisen seien folgende angeführt:

Erhitzt man schleimsaures Ammoniak für sich, so entsteht unter Abspaltung von Wasser, Ammoniak und Kohlensäure Pyrrol[3]) nach folgender Gleichung:

---

1) Poggendorff's Annalen 31 pag. 67.
2) Ann. Chem. Pharm. 70 und 80.
3) Schwanert: Ann. Chem. Pharm. 116 pag. 278.

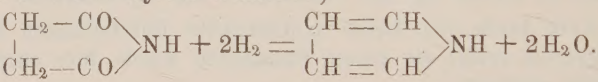


Nimmt man statt schleimsaures Ammoniak schleimsaures Methylamin, Aethylamin oder Anilin, so entstehen daraus beim Erhitzen in analoger Weise Methyl[1])- Aethyl[2])- und Phenylpyrrol[3]).

Dieselben Verbindungen entstehen aber auch durch Einwirkung von Jodmethyl oder Jodaethyl[4]) auf Pyrrolkalium.

Pyrrol entsteht ferner wie Bell[5]) gefunden, beim Durchleiten von Diaethylamin durch ein glühendes Rohr, oder nach Königs[6]) durch Einwirkung des Bleioxyds auf Aethylallylamin.

Auch bei der Destillation von Succinimid über glühenden Zinkstaub wurde Pyrrol erhalten:[7])

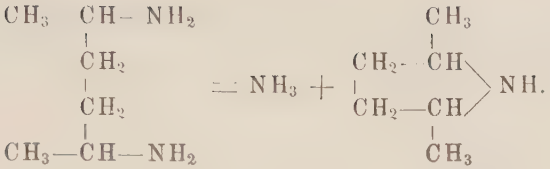


Die Anwesenheit zweier Doppelbindungen im Pyrrol wurde durch den Nachweis erbracht, dass dasselbe bei der Reduction unter Aufnahme von zwei — resp. vier Wasserstoff-Atomen in Pyrrolin[8]) C_4H_7N resp. Pyrrolidin[9]) C_4H_9N übergeführt werden kann.

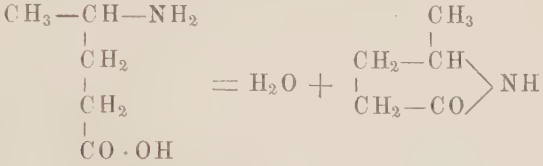
Von hydrirten Pyrrolkörpern sind in neuester Zeit einige auch auf synthetischem Wege von J. Tafel dargestellt worden. Durch Erhitzen von oxalsaurem Diamidohexan mit Kaliumhydrat entsteht α—α Dimethylpyrrolidin.[10])

---

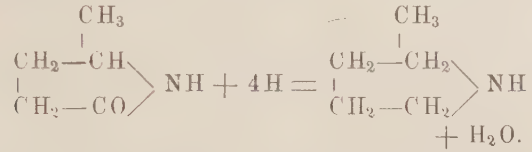
1) Bell: Ber. chem. Ges. 10 pag. 1866, 1962.
2) Bell und Lapper: Ber. chem. Ges. IX. pag. 936, X 1862.
3) Koettnitz: Journal f. pr. Chem. (II) 6 pag. 148.
4) Liubavin: Ber. chem. Ges. II pag. 100.
5) Bell: „ „ „ X 1961.
6) Königs: „ „ „ XII 2344.
7) Bell: „ „ „ XIII 877.
8) Ciamician und Dennstedt, Ber. chem. Ges. XVI. 1536.
9) „ „ Magnaghi „ „ XVIII. 725.
10) J. Tafel, Habilitationsschrift. Würzburg, 1888 pag. 32.



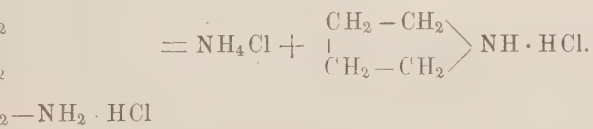
γ-Amidovaleriansäure geht, wie ebenfalls Tafel[1]) gezeigt hat, beim Erhitzen in Methylpyrrolidon über:



Dieses gibt bei der Reduction mit Natrium in Amylalkohol α-Methylpyrrolidin:



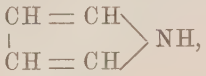
Das Pyrrolidin selbst entsteht nach Ladenburg[2]) synthetisch durch Destillation von salzsaurem Tetramethylendiamin.



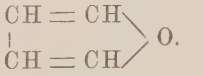
Neben diesen Synthesen von Pyrrol und Hydropyrrolderivaten sind in der neuesten Zeit noch einige andere bekannt geworden, welche einerseits neue Beweise lieferten für die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformel des Pyrrols, andernseits den engen Zusammenhang zwischen dem Pyrrol, Furfuran, Thiophen und Selenophen darlegten. Diese fünfgliederigen, ring-

1) Tafel: Habilitationsschrift pag. 41.
2) Ladenburg: Ber. chem. Ges. XX 422.

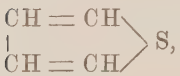
förmigen Verbindungen lassen sich durch folgende Strukturformeln darstellen, aus denen sich auch die nahe Verwandtschaft der vier Körperklassen ergibt:



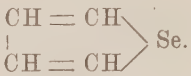
Pyrrol,



Furfuran,



Thiophen,



Selenophen.

Das Ausgangsproduct für die obigen Synthesen bilden die γ-Diketone und deren Derivate. Das erste γ-Diketon wurde von C. Paal[1]) aus dem Phenacylacetessigester (Acetophenonacetessigäther) durch Verseifung dargestellt. Es ist dies das Phenacylaceton (Acetophenonaceton) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Dieses liefert durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln ein Furfuran-Derivat[2]). Durch Einwirkung von Schwefelphosphor (H_2S in statu nascendi) resp. Ammoniak einen Thiophen- bezw. Pyrrolabkömmling[3]).

Ebenso geht das gleichfalls von C. Paal dargestellte Acetonylaceton[4]) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ durch Behandlung mit den obigen Reagentien in Furfuran[5]), Thiophen- und Pyrrol-[6]) Verbindungen über. Mit Selenphosphor erhitzt entsteht Dimethylselenophen (Selenoxen)[7]).

Ein drittes Diketon, das Diphenacyl, von Kapf und C. Paal[8]), von Hollemann[9]), Nölting[10]) und Klaus[11]) auf verschiedenen Wegen dargestellt, zeigt dasselbe Verhalten. Ebenso eine Reihe anderer von Hollemann, von Klaus, Japp und Knövenagel dargestellte aromatische γ-Diketone. Aber nicht nur die freien Diketone, sondern auch deren Karbonsäureester sind der erwähnten Umbildungen fähig.

1) Ber. d. chem. Ges. XVI. 2865.
2) „ „ „ „ XVII. 2756.
3) „ „ „ „ XVIII. 367.
4) „ „ „ „ XVIII. 58.
5) „ „ „ „ XX. 1085.
6) „ „ „ „ XVIII. 2551.
7) „ „ „ „ XVIII. 2255.
8) „ „ „ „ XXI. 3053.
9) „ „ „ „ XX. 3359.
10) „ „ „ „ XIX. 146.
11) „ „ „ „ XX. 1374.

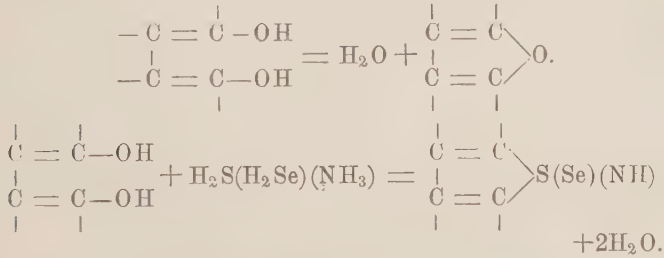
So stellte Knorr[1]) aus dem Dikarbonsäureester des Acetonylacetons, dem schon lange bekannten Diacetbernsteinsäureester Furfuran-Verbindungen und durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen eine grosse Reihe von Pyrrolkörpern dar.

Der Acetonylacetessigester und Phenacylacetessigester zeigen wie C. Paal[2]) zum Theil in Gemeinschaft mit L. Lederer[3]) und C. W. T. Schneider[4]) dargethan hat, die gleiche Reactionsfähigkeit.

Schliesslich wurde von C. Paal und Kapf[5]) auch der Phenacylbenzoylessigaether in Furfuran-Thiophen- und Pyrrol-Verbindungen übergeführt.

Diese Diketone enthalten sämmtlich die Atomgruppe —CO.CH.CH.CO.— die durch Umlagerung bei der Einwirkung verschiedener Agentien die fünfgliederigen Ringe bilden. Der Vorgang lässt sich schematisch folgendermassen ausdrücken:

Der Diketonkomplex wandelt sich intermediär unter dem Einfluss des betreffenden Reagenz in die tantomere Form: —C·OH = C—C = C·OH— um, aus welcher dann durch Wasserabspaltung und Einwirkung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder Selenwasserstoff die entsprechenden Ringe entstehen.

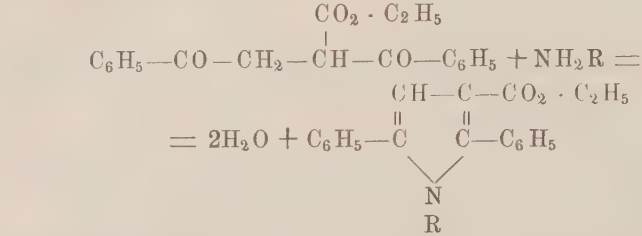


Der Phenacylbenzoylessigäther wurde bis jetzt von S. Kapf und C. Paal noch nicht eingehender auf sein Verhalten gegen primäre Amine geprüft. Nur Ammoniak und Anilin kamen zur Anwendung. Ich habe desshalb auf Veranlassung von Herrn

1) Ber. chem. Ges. XVII. 2863, XVIII 299.
2) „ „ „ XVII. 2756.
3) „ „ „ XVIII. 2591.
4) „ „ „ XIX. 558, 3156.
5) „ „ „ XXI. 1485, 3053.

Dr. Paal eine Reihe anderer Verbindungen, welche die Amingruppe enthalten auf die genannte Substanz reagiren lassen.

Die Reaction musste sich nach folgender allgemeinen Gleichung vollziehen:



Durch Verseifung konnten daraus die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren entstehen, die durch Kohlensäure-Abspaltung die freien Pyrrole liefern mussten.

Das Ergebniss meiner Untersuchung ist im nachfolgenden experimentellen Theile niedergelegt.

Experimenteller Theil.

α-α-Diphenyl-N-o = tolylpyrrol-β-carbonsäureester.

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)N \cdot C_6H_4CH_3$.[1])

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Phenacylbenzoylessigäther mit o—Toluidin (in geringem Ueberschuss) mehrere Stunden in Eisessiglösung gekocht.

Erst nach längerem Stehen der erkalteten Lösung beginnt die Krystallisation der neuen Verbindung in gelblich gefärbten, derben Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden dieselben in analysenreinem Zustande erhalten.

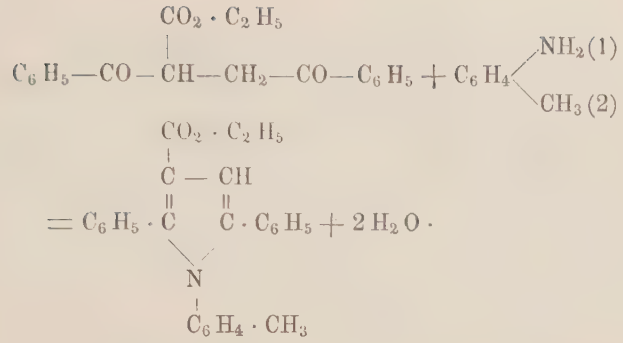
Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, nicht aber in Wasser. Er schmilzt bei 134°—135°.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{23}NO_2$
C = 81,68%	C = 81,88%
H = 6,02%	H = 6,03%
N = 3,66%	N = 3,67%

Die Entstehung des Esters lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

[1]) Zur Bezeichnung der Substituenten im Pyrrolring wurde die von Dennstedt (Ber. chem. Ges. XIX, 2187) vorgeschlagene Nomenclatur angewendet.



α-α-Diphenyl-N-o. tolyl-pyrrol-β-carbonsäure.

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Behufs Verseifung des Esters wird derselbe in überschüssiges, concentrirtes, alkoholisches Kali eingetragen und einige Zeit erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des Kalisalzes.

Die Verseifung geht leicht und glatt vor sich. Das Salz wurde in viel Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf die Säure in weissen, krystallinischen Flocken ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurde die Säure in Form feiner, weisser Schüppchen vom Schmelzpunkt 226°—227° erhalten, die sich nur sehr schwer in Aether, Alkohol und Benzol lösen.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{19}NO_2$
C = 81,80%	C = 81,58%
H = 5,46%	H = 5,38%
N = 4,13%	N = 3,96%

α-α-Diphenyl-N-o. tolylpyrrol.

$C_4H_2(C_6H_5)_2NC_6H_4CH_3$.

Während eine grosse Zahl der theils von Knorr, theils von Paal und Lederer (loc. cit.) dargestellten Pyrrolcarbonsäuren beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spontan in Kohlensäure und das entsprechende Pyrrol gespalten werden, ist dies bei der Diphenyltolylpyrrolcarbonsäure und den anderen nachfolgend zu beschreibenden Pyrrolcarbonsäuren nicht der Fall.

Die freien Pyrrole können ausnahmslos nur durch Destillation der Säuren über stark erhitzten Kalk dargestellt werden. Das Diphenyltolylpyrrol wurde auf diese Weise als rasch krystallinisch erstarrendes Destillat erhalten.

Aus Alkohol umkrystallisirt stellt die Verbindung weisse, gefiederte, flache Nadeln dar vom Schmelzpunkt 114—115°, die sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösen.

Die Substanz destillirt unzersetzt. Der Siedepunkt liegt über 300°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

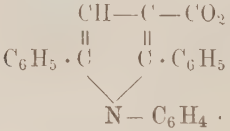
Die Zerlegung der Pyrrolcarbonsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(C_6H_5)_2 \cdot C_4H(CO_2H) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + CaO =$$
$$(C_6H_5)_2 \cdot C_4H_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + CaCO_3.$$

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{19}N$:
C = 89,61%	C = 89,32%
H = 6,09%	H = 6,14%
N = 4,82%	N = 4,53%

α-α-Diphenyl-N-p-tolylpyrrolcarbonsäureäther.



entsteht durch zweistündiges Kochen einer Eisessiglösung von Phenacylbenzoylessigäther und p-Toluidin, letzteres in geringem Ueberschuss. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man den Ester in feinen, weissen, bei 145° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin lösen.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{23}NO_2$:
C = 81,89%	C = 81,88%
H = 6,29%	H = 6,03%
N = 3,87%	N = 3,67%

α-α-Diphenyl-N-p-tolylpyrrol-β-carbonsäure.

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Beim Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali tritt nach kurzem Kochen die Ausscheidung des schwerlöslichen Kaliumsalzes der Pyrrolcarbonsäure ein. Nach dem Abfiltriren des Kalisalzes wurde es in viel heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die neue Verbindung in weissen krystallinischen Flocken aus, die sich schwer in Alkohol, Aether und Benzol, gar nicht in Ligroin lösen.

Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus viel Eisessig in kleinen, weissen, schwach glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 205—206° erhalten.

In kochendem Nitrobenzol ist der Körper ebenfalls ziemlich leicht löslich.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{19}NO_2$:
C = 81,82%	C = 81,58%
H = 5,69%	H = 5,38%
N = 4,19%	N = 3,96%

α-α-Diphenyl-N-p-tolylpyrrol.

$C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Da die vorstehende Pyrrolcarbonsäure unzersetzt sublimirt, so wurde dieselbe mit überschüssigem, gebranntem Kalk innig gemischt, in Glasröhren eingefüllt und diese auf einem Verbrennungsofen zu beginnender Rothgluth erhitzt.

In der Vorlage sammelt sich ein rasch festwerdendes Destillat an, das in heissem Eisessig gelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung fallen feine, weisse Nadeln aus, die sich mehr oder minder leicht fast in allen organischen Lösungsmitteln auflösen. Das neue Pyrrol destillirt unzersetzt bei sehr hoher Temperatur und schmilzt bei 203—204°. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{19}N$:
C = 89,62%	C = 89,32%
H = 6,32%	H = 6,14%
N = 4,76%	N = 4,53%

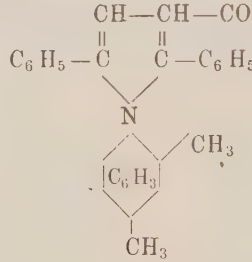
α-α-Diphenyl-N-m-xylylpyrrol-β-carbonsäureester.

$C_4H(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)NC_6H_3(CH_3)_2$

Aequimolekulare Mengen von asym. m. Xylydin und Phenacylbenzoylessigäther wurden in Eisessig gelöst zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction war vor sich gegangen, wie die nachfolgende Verseifung ergab, doch gelang es nicht, den neuen Ester, selbst nach langem Stehen, krystallisirt zu erhalten.

Aus allen Lösungsmitteln schied sich derselbe als gelbes, dickes Oel ab und wurde daher auf eine Analyse verzichtet.

α-α-Diphenyl-N-m-xylyl-pyrrol-β-carbonsäure.



Behufs Darstellung dieser Säure wurde der obige Ester mit alkoholischem Kali verseift, das sich krystallinisch abscheidende Kalisalz in Wasser gelöst und verdünnte Schwefelsäure zugegeben.

Die in krystallinischen Flocken ausfallende Pyrrolcarbonsäure krystallisirt man zweckmässig aus Eisessig um und erhält sie so in Form kleiner, weisser Nädelchen von Smp. 253 — 254°. Die Säure ist mässig löslich in heissem Alkohol und Benzol und sublimirt unzersetzt.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{21}NO_2$.
C = 81,60%	C = 81,74%
H = 5,94%	H = 5,72%
N = 3,62%	N = 3,81%

α-α-Diphenyl-N-m-xylylpyrrol.

$(C_6H_5)_2 \cdot C_4H_2 \cdot N \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot$

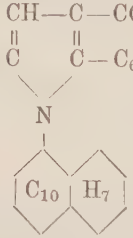
entsteht durch Destillation der Säure über gebrannten Kalk.

Es krystallisirt in weissen, kurzen Nadeln von Smp. 147—149°, destillirt unzersetzt und löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Aether und Benzol.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{21}N$.
C = 89,44%	C = 89,16%
H = 6,55%	H = 6,50%
N = 4,54%	N = 4,33%

α-α-Diphenyl-N-α-naphtylpyrrol-β-carbonsäureester.



α-Naphtylamin reagirt glatt mit Phenacylbenzoylessigäther unter Bildung des entsprechenden Pyrrolderivats. Die Komponenten wurden in Eisessiglösung einige Zeit rückfliessend gekocht, beim Erkalten schied sich die Pyrrolverbindung krystallinisch ab. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Der Ester löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, weniger leicht im Benzol. Durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln wurde er in Gestalt kleiner, weisser Nadeln oder langgestreckter Blättchen von Schmelzpunkt 181—182° erhalten. Die Substanz destillirt nicht unzersetzt.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{23}NO_2$.
C = 83,62%	C = 83,45%
H = 5,69%	H = 5,51%
N = 3,67%	N = 3,35%

α-α-Diphenyl-N-α-naphtylpyrrol-β-carbonsäure.

$(C_6H_5)_2 \cdot C_4H(CO_2H) \cdot N \cdot C_{10}H_7$.

Die Verseifung des Esters verläuft bedeutend schwieriger als dies bei den früher erwähnten Pyrrolestern der Fall war. Zur vollständigen Verseifung ist längeres Kochen mit einem erheblichen Ueberschuss koncentrirten alkoholischen Kalis nothwendig. Das Salz scheidet sich krystallinisch ab; am Ende erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei.

Das Kalisalz der neuen Säure ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Ganz unlöslich ist es bei Anwesenheit

von überschüssigem Alkali. Zur Darstellung der freien Säure wurde die heisse, wässrige Lösung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die sich ausscheidenden weissen, krystallinischen Flocken aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Es wurden so kleine, weisse Blättchen erhalten, die sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin sind. Die Säure schmilzt bei 271,5—272° und sublimirt unzersetzt.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{19}NO_2$.
C = 82,99%	C = 83,29%
H = 4,87%	H = 4,88%
N = 3,94%	N = 3,59%

α-α-Diphenyl-N-α-naphtylpyrrol.

$(C_6H_5)_2\ C_4H_2 \cdot N \cdot C_{10}H_7$.

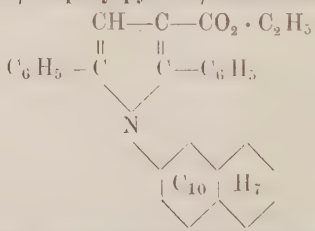
Dieses Pyrrol wurde ebenfalls durch Destillation der betreffenden Carbonsäure über stark erhitzten Kalk erhalten. Die Ausbeute ist eine gute. Die Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem sie sich leicht löst, gereinigt und stellt kleine gelblich gefärbte Nädelchen dar, die bei 148—149° schmelzen und bei sehr hoher Temperatur unzersetzt destilliren.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{19}N$.
C = 90,66%	C = 90,43%
H = 5,70%	H = 5,50%
N = 4,26%	N = 4,05%

α-α-Diphenyl-N-β-naphtylpyrrol-β-carbonsäureester.



wurde dargestellt durch mehrstündiges Kochen aequimolekularer Mengen β-Naphtylamin und Phenacylbenzoylessigäther in Eis-

essiglösung. Beim Erkalten der Lösung schiesst der Ester in kleinen, zu Drusen verwachsenen Kryställchen an. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Eisessig in feinen, zu Büscheln gruppirten Nadeln erhalten, die merkwürdigerweise denselben Schmelzpunkt 181—182° zeigen, wie das entsprechende α-Naphtylderivat. Dass beide Körper jedoch verschieden sind, wurde durch Ueberführung des Esters in die Säure (s. u.) gezeigt.

Analyse:

Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{23}NO_2$.
C = 83,77%	C = 83,45%
H = 5,77%	H = 5,51%
N = 3,60%	N = 3,35%

α-α-Diphenyl-N-β-naphtylpyrrol-β-carbonsäure.

$(C_6H_5)_2 \cdot C_4H \cdot (CO_2H) \cdot N \cdot C_{10}H_7$.

Die Verseifung des Esters dieser Säure geht sehr schwierig von statten. Stets blieb eine mehr oder minder grosse Menge desselben unangegriffen zurück. Damit der Process einigermassen glatt verlaufe, ist es nöthig, einen sehr grossen Ueberschuss von alkoholischem Kali anzuwenden und mehrere Stunden zu kochen. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch des krystallinischen Kaliumsalzes mit dem unveränderten Ester aus. Wegen der ausserordentlich schweren Löslichkeit des Kalisalzes selbst in kochendem Wasser gelingt es nicht, die beiden Körper direkt zu trennen. Das Reaktionsprodukt musste erst mit stark verdünnter, heisser Schwefelsäure behandelt werden. Das so erhaltene Gemisch von freier Säure und unangegriffenem Ester wurde abfiltrirt, in viel Wasser suspendirt, etwas Ammoniak zugesetzt, zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Im Filtrat ist das etwas leichter lösliche Ammoniaksalz der Säure enthalten, aus dem durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Pyrrolcarbonsäure flockig gefällt wird.

Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens gelingt es, die Säure in reinem Zustande und frei vom Ester darzustellen.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt schied sie sich in Gestalt weisser, glänzender Blättchen ab, die über 350° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{19}NO_2$:
C = 82,87%	C = 83,29%
H = 4,90%	H = 4,88%
N = 3,84%	N = 3,59%

α-α-Diphenyl-N-β-naphtypyrrol.

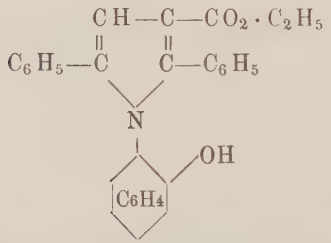
$(C_6H_5)_2 \cdot C_4H_2 \cdot N \cdot C_{10} \cdot H_7$

entsteht durch Erhitzen der vorstehend beschriebenen Säure mit gebranntem Kalk. Das rohe Product wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, gereinigt. Es stellt so undeutlich ausgebildete, ineinander verwachsene, weisse, flache Nadeln oder Blättchen dar, die bei 207—208° schmelzen und sich auch in heissem Eisessig und Benzol nur mässig leicht lösen.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{19}N$:
C = 90,55%	C = 90,43%
H = 5,65%	H = 5,50%

α-α-Diphenyl-N-o-phenolpyrrol-β-carbonsäureester.



Berechnete Mengen Phenacylbenzoylessigäther und o-Amidophenol werden in Alkohol gelöst am Rückflusskühler zwei Stunden lang gekocht. Beim Erkalten krystallisirt die neue Verbindung aus der Lösung aus und wurde abfiltrirt. Aus der Mutterlauge konnten nur noch geringe Mengen desselben Körpers gewonnen werden. Die Substanz ist noch nicht vollkommen rein. Sie enthält gewöhnlich geringe Mengen von unverändertem o-Amidophenol und Phenacylbenzoylessigäther. Von ersterem wurde sie durch Auflösen in Eisessig und Fällen mit Wasser getrennt. Die ausgefällten Flocken mit ganz verdünnter Natronlauge behandelt,

hinterlassen den Diketonsäureester ungelöst. Die abfiltrirte Lösung wurde angesäuert und so das Pyrrolderivat in reinem Zustande ausgeschieden.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig, in dem es sich ziemlich leicht löst, wurden weisse, wohlausgebildete, aneinander gereihte, vierseitige, zugespitzte Prismen vom Schmelzpunkt 158—159° erhalten, die sich in verdünnten, wässerigen Alkalien, sowie in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auflösen.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{21}NO_3$:
C = 78,47%	C = 78,32%
H = 5,59%	H = 5,48%
N = 3,54%	N = 3,65%

α-α-Diphenyl-N-o-phenolpyrrol-β-carbonsäure.

$(C_6H_5)_2C_4H(CO_2H)N \cdot C_6H_4 \cdot OH.$

Diese Säure entsteht glatt beim Erhitzen ihres Esters mit alkoholischem Kali. Das nach vollzogener Verseifung auskrystallisirte Kaliumsalz wurde in Wasser aufgelöst und angesäuert.

Die krystallinisch flockig ausgefallene Säure konnte durch Umkrystallisiren aus Eisessig in zu Wärzchen gruppirten, undeutlich ausgebildeten, kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 244—245° erhalten werden. Die neue Verbindung sublimirt unzersetzt und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, dagegen schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{17}NO_3$:
C = 77,50%	C = 77,74%
H = 4,92%	H = 4,78%
N = 3,88%	N = 3,94%

α-α-Diphenyl-N-o-phenolpyrrol.

$(C_6H_5)_2 \cdot C_4H_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH.$

Destillirt man die eben erwähnte Säure über erhitzten Kalk, so erhält man ein nach kurzer Zeit krystallinisch werdendes, anfangs öliges Destillat.

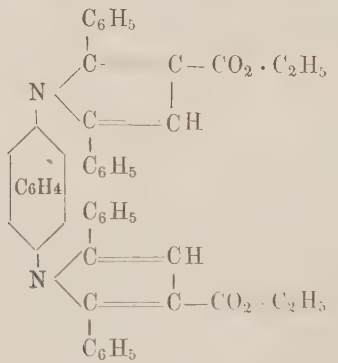
Dasselbe ist fast reines Phenolpyrrol. Es wurde durch Lösen in verdünntem Alkali und Ausfällen mit Säuren gereinigt und aus Eisessig umkrystallisirt.

Die Substanz stellt feine, schwachgelblich gefärbte, in einander verwachsene Nadeln dar, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln lösen und bei 175—176° schmelzen.

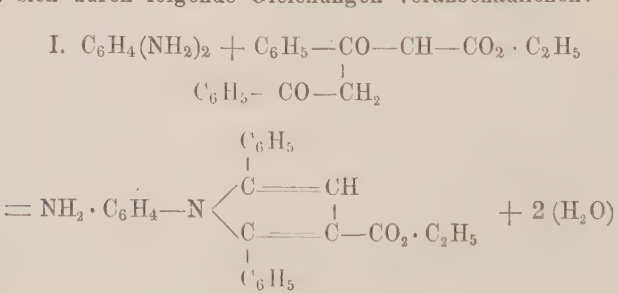
Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{17}NO$:
C = 84,74%	C = 84,88%
H = 5,21%	H = 5,46%
N = 4,34%	N = 4,50%

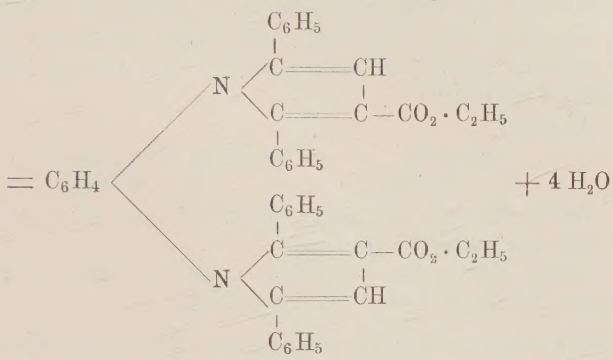
N-p-Phenylen-α-tetraphenyldipyrrol-β-dicarbonsäureester.



Durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Phenacylbenzoylessigäther war theoretisch die Bildung von zwei verschiedenen Pyrrolderivaten denkbar, jenachdem eine oder beide Amidogruppen mit dem Diketonsäureester reagiren. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



II. $C_6H_4(NH_2)_2 + 2\ C_6H_5—CO—CH(C_6H_5—CO—CH_2)—CO_2 \cdot C_2H_5$



Obwohl ich das Diamin in Ueberschuss anwendete, also die Bedingungen für den nach Gleichung I sich vollziehenden Vorgang die günstigsten waren, so verlief die Reaction doch immer nach der II. Gleichung.

Zur Darstellung des neuen Dipyrrolesters wurde Phenacylbenzoylessigäther mit überschüssigem p-Phenylendiamin in Eisessiglösung zwei Stunden gekocht. Schon während des Kochens begann die Abscheidung des Reactionsproductes im krystallinischen Zustande, die beim Erkalten noch zunahm. Zur vollständigen Reinigung krystallisirte ich das Rohproduct einmal aus Alkohol um und erhielt so kleine, gelblich gefärbte, glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 249—250°, die sich in der Wärme leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Ligroïn lösen.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{44}H_{36}N_2O_4$:
C = 80,59%	C = 80,48%
H = 5,77%	H = 5,48%
N = 4,02%	N = 4,26%

N-p-Phenylen-α-tetraphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure.

$C_6H_4(N \cdot C_4H \cdot (C_6H_5)_2 \cdot CO_2H)_2$

Die Verseifung des Dipyrrolesters mit heissem, alkoholischem Kali vollzieht sich leicht. Nach Beendigung der Reaction erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes. Dieses wurde, nachdem es von anhängender Mutterlauge durch

Absaugen befreit worden, in Wasser gelöst und die Lösung angesäuert. Die flockig gefällte Säure scheidet sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in kleinen Krystallkörnern aus, die über 300° schmelzen, sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Aether und Ligroin lösen und unzersetzt sublimiren.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{28}N_2O_4$:
N = 4,53%	N = 4,66%

Durch Erhitzen der Säure spaltet sie sich in Kohlensäure und das entsprechende Dipyrrol.

Leider reichte die vorhandene Menge der Säure nicht aus, um auch letzteren Körper zu untersuchen.

Einwirkung anderer Amine auf Phenacylbenzoylessigäther.

Durch die Untersuchungen, welche C. Paal in Gemeinschaft mit L. Lederer und C. W. T. Schneider über die Pyrrolbildung beim Acetophenonacetessigäther ausgeführt hatte, ergab sich, dass alle jene Körper, in denen der Amidrest nicht durch gleichzeitig vorhandene saure Atomkomplexe in seiner Basicität geschwächt worden ist, glatt mit dem erwähnten Ester unter Bildung von Pyrrolderivaten reagiren.

Ich habe nun ausser den schon erwähnten, primären aromatischen Aminen auch noch eine Anzahl anderer die Amidgruppe enthaltender Körper auf den Phenacylbenzoylessigäther einwirken lassen. Es waren diess: Aethylamin, Allylamin, Aethylendiamin, Amidoessigsäure und m-Amidobenzoësäure.

Alle diese Körper, welche nach den früheren Untersuchungen Paal's mit dem Acetophenonacetessigäther glatt Pyrrolderivate erzeugt hatten, wirken auf den Phenacylbenzoylessigäther gar nicht ein, obwohl die Versuchsbedingungen auf verschiedenste Weise abgeändert wurden.

Besonders auffallend ist das negative Verhalten der stark basischen Amine der Fett-Reihe.

Der Phenacylbenzoylessigäther steht also, was seine Reactionsfähigkeit gegen Amine anbelangt, weit hinter dem Phenacylacetessigäther (Acetophenonacetessigäther) zurück, ja man kann sagen, dass sich bei ersterem Ester die Fähigkeit, Pyrrole zu bilden nur auf das Ammoniak und die primären aromatischen Amine und Diamine beschränkt.